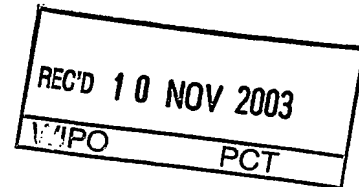


Rec'd PCT/PTC 17 MAR 2005

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 43 239.2

Anmeldetag: 17. September 2002

Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH,
Wesseling/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Auswahl von Polymerisations-
katalysatoren und Vorrichtung zur Durchführung
des Verfahrens

IPC: C 08 F, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Verfahren zur Auswahl von Polymerisationskatalysatoren und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Auswahl von Polymerisationskatalysatoren, insbesondere Phillips-Katalysatoren für die Polymerisation von Polyolefinen aus einer Vielzahl von Polymerisationskatalysatoren bezüglich ihrer katalytischen Eigenschaften umfassend einen Vorbehandlungsschritt, bei dem in einer Anordnung von Reaktoren eine Vielzahl von Katalysatorvorstufen oder Katalysatorträgern zu Polymerisationskatalysatoren umgesetzt wird, wobei die Umsetzung mindestens einen Schritt einer thermischen Behandlung bei Temperaturen zwischen 250 und 1200 °C aufweist, einen Polymerisationsschritt, bei dem mindestens ein Edukt mit Hilfe der jeweiligen Polymerisationskatalysatoren bei vorgegebenen Polymerisationsbedingungen zu mindestens einem Polymerprodukt umgesetzt wird, eine Analyse des mindestens einen Polymerproduktes bezüglich seiner Zusammensetzung und/oder ausgewählter Eigenschaften. Weiterhin betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

15

Bei vielen Katalysatoren, insbesondere solchen für die heterogene Katalyse, läßt sich aus ihrer chemischen Zusammensetzung allein nur wenig auf die katalytische Aktivität bzw. Selektivität schließen. Es besteht daher der Wunsch, möglichst viele potentielle Katalysatoren auf ihre katalytische Wirksamkeit zu testen. Dies sollte nach Möglichkeit unter vielen verschiedenen Reaktionsbedingungen gewährleistet sein, um auch die optimalen Bedingungen erfassen zu können.

25

Es werden zunehmend Techniken eingesetzt, bei denen mit kleinen Substanzmengen gearbeitet wird. Dieses sogenannte High-Throughput-Screening (HTS) erlaubt es, eine Vielzahl verschiedener katalytischer Systeme in gegenüber konventionellen Verfahren wesentlich kürzerer Zeit zu testen bzw. einen Test mit einer größeren Anzahl verschiedener Katalysatoren mit adäquatem Zeitaufwand überhaupt zu ermöglichen.

30

So ist in der WO 01/44801 ein Verfahren beschrieben, bei dem eine Vielzahl von parallel geschalteten Reaktoren mit dem Katalysator befüllt, in den jeweiligen Reaktoren an den als Wirbelbett vorliegenden Katalysatoren die Edukte zu Produkten umgesetzt und die ausfließenden Edukte bzw. Produkte anschließend auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht werden.

35

Allerdings gibt es viele Katalysatoren, die vor dem Einsatz vorbehandelt werden müssen. Die Bedingungen der Vorbehandlung beeinflussen hierbei häufig die Katalysatoreigenschaften und damit auch das Katalyseprodukt selbst. Aus der EP 985 678 A1 ist bekannt, eine Anordnung von

40

Metall-Ligand-Katalysatoren, die auf einem Substrat fixiert sind, mit Hilfe eines chemischen Cokatalysators vorzubehandeln bzw. zu aktivieren, um sie anschließend als Polymerisationskatalysatoren zu verwenden. Die Bereiche der Anordnung sind hierbei in Mulden auf der Oberfläche des Substrates voneinander getrennt. Diese Lösung leidet daran, dass

5 einerseits die Aktivierungsparameter, insbesondere Aktivierungstemperatur oder -druck, innerhalb der Anordnung nur beschränkt oder gar nicht variiert werden können, andererseits eine Anwendung auf Polymerisationskatalysatorsysteme mit thermischer Vorbehandlung, wie sie z.B. bei Phillips-Katalysatoren für die Polyolefinsynthese notwendig ist, nicht möglich ist.

- 10 Der vorliegenden Erfindung lag dementsprechend die Aufgabe zugrunde, die vorgenannten Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Verfügung zu stellen, mit deren Hilfe auch eine Auswahl von Polymerisationskatalysatoren, die einer thermischen Vorbehandlung bedürfen, unter definierten, untereinander variierbaren Bedingungen in schneller Weise ermöglicht wird.

15

Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren mit den Merkmalen des Anspruches 1 und der Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruches 13 gelöst. Die Unteransprüche 2 bis 12 und 14 bis 18 enthalten bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

20

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Auswahl von Polymerisationskatalysatoren aus einer Vielzahl von Polymerisationskatalysatoren bezüglich ihrer katalytischen Eigenschaften werden in einem Vorbehandlungsschritt eine Vielzahl von Katalysatorvorstufen oder Katalysatorträgern in einer Anordnung von Reaktoren zu Polymerisationskatalysatoren umgesetzt, wobei die Umsetzung mindestens eine thermische Behandlung bei Temperaturen

25 zwischen 250 und 1200 °C aufweist. Anschließend wird in einem Polymerisationsschritt mindestens ein Edukt mit Hilfe der jeweiligen Polymerisationskatalysatoren bei vorgegebenen Polymerisationsbedingungen zu mindestens einem Polymerprodukt umgesetzt, gefolgt von einer Analyse des mindestens einen Polymerproduktes bezüglich seiner Zusammensetzung und/oder ausgewählter Eigenschaften.

30

35

Die Möglichkeit, die Vorbehandlung in den jeweiligen Reaktoren unter verschiedenen Bedingungen auszuführen, führt dazu, dass auf schnelle Weise auf einen Datensatz mit verschieden vorbehandelten Katalysatoren zurückgegriffen werden kann, der ansonsten in einzelnen aufeinanderfolgenden Prozessen nur mit großem Aufwand in gleicher Konstanz und

35 Diversität aufbaubar wäre.

Der erste Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein Vorbehandlungsschritt, bei dem die verschiedenen Katalysatorvorstufen oder Katalysatorträger zu Polymerisationskatalysatoren umgesetzt werden.

40

Diese Vorbehandlung enthält als erfindungsgemäßen Schritt mindestens eine thermische Behandlung bei Temperaturen zwischen 250 und 1200 °C, es ist allerdings nicht notwendig, dass der Polymerisationskatalysator das direkte Produkt dieser thermischen Behandlung ist. Vielmehr können sich an die thermische Behandlung weitere Behandlungen bzw. Umsetzungen anschließen, die schließlich zur Bildung des aktiven Katalysators führen. Auch vor der thermischen Behandlung können vorgelagerte physikalische oder chemische Prozesse vorgesehen sein. Auch mehrere thermische Behandlungen, sei es in direkter Folge oder mit zwischengelagerten weiteren Behandlungen ist ausdrücklich vorgesehen. Wesentlich ist, dass die gesamte Vorbehandlung, im einfachsten Fall nur eine thermische Aktivierung, in einer Anordnung von Reaktoren unter definierten Bedingungen durchgeführt wird.

Allgemein wird unter thermischer Behandlung die Wärmebehandlung, insbesondere eine solche unter oxidativen Bedingungen, in einem Temperaturbereich verstanden, der über 250 °C und damit deutlich über der vorgesehenen Arbeitstemperatur des Katalysators liegt. Die Aufgabe der thermischen Behandlung ist es, die katalytischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften des Polymerisationskatalysators oder dessen Träger zu verbessern. Die thermische Behandlung kann unter inerten Bedingungen, beispielsweise durch Hindurchleiten eines inerten Gases wie Edelgase, Stickstoff, Kohlendioxid oder durch Anlegen von Vakuum, durchgeführt werden. Alternativ können je nach Art der thermischen Behandlung Oxidations- oder Reduktionsmittel oder andere chemische Stoffe zugegeben werden, so dass eine kombiniert physikalisch-chemische Aktivierung erfolgt.

Der Vorbehandlung im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens sind sowohl Katalysatorvorstufen als auch reine Katalysatorträger zugänglich. Unter Katalysatorvorstufen werden geträgerte oder ungeträgerte chemische Verbindungen, verstanden, die sich mit Hilfe der thermischen Behandlung und ggf. weiteren chemischen Umsetzungen in den eigentlichen aktiven Polymerisationskatalysator umsetzen lassen. Unter Katalysatorträgern werden dagegen Feststoffe verstanden, die thermisch behandelt werden, auf die aber die eigentlich aktive Spezies oder Vorstufen derselben in den darauffolgenden Behandlungsschritten noch aufgebracht werden müssen.

Beispiele für Katalysatoren, bei denen die bereits geträgerte Katalysatorvorstufe unter oxidativen Bedingungen thermisch behandelt wird, sind die Chromkatalysatoren vom Typ der Phillips-Katalysatoren für die Herstellung von Polyolefinen wie sie z.B. in M. P. McDaniel: Chromium Catalysts for Ethylene Polymerisation in Advances in Catalysis Vol. 33 ausführlich beschrieben werden. Der thermisch behandelte Katalysator kann anschließend direkt für die Polymerisation eingesetzt werden. Optional können diese Katalysatoren aber noch weiteren Behandlungsschritten unterzogen werden: So kann der thermischen Behandlung in oxidierender Atmosphäre noch eine weitere in reduzierender Atmosphäre (z.B. in Wasserstoff oder

Kohlenmonoxid) folgen. Andere Arten der Katalysatorreduktion betreffen die Umsetzung mit nicht polymerisierbaren Olefinen, das sind solche mit innenständigen Doppelbindungen, wie z.B. Cyclohexen, oder anderen geeigneten organischen Substanzen nach WO 97/19115 A1 oder die Umsetzung mit Metallalkylen, insbesondere Lithiumalkyle, Bortrialkyle oder Aluminiumtrialkyle.

- 5 Weiterhin können die Katalysatoren einem Vorpolymerisationsschritt durch Kontakt mit einem polymerisierbaren Olefin unterzogen werden. Grundsätzlich eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren aber für alle Katalysatorvorstufen, die entweder unter den Bedingungen der thermischen Behandlung stabil sind oder die die thermische Behandlung sogar benötigen, damit sich die katalytisch aktive Verbindung ausbildet. Da die meisten organischen Verbindungen keine
- 10 ausreichende thermische Stabilität aufweisen, ist das Verfahren in der Anwendung auf Katalysatorvorstufen im wesentlichen für anorganische Verbindungen wie Oxide, Sulfate, Phosphate usw. geeignet. Mit der thermischen Behandlung der Katalysatorvorstufen können über das bloße Kalzinieren und die oxidative oder reduktive Umwandlung hinaus noch weitere Reaktionen erfolgen. So ist aus der Phillips-Katalyse bekannt, dass ein Zusatz anorganischer
- 15 Fluorverbindungen während der thermischen Behandlung eine Fluoridierung der Katalysatoroberfläche bewirkt. Weiterhin sind auch Umsetzungen mit organischen Halogenverbindungen bekannt.

- Die thermische Behandlung von Katalysatorträgern ist universell einsetzbar, soweit es sich um
- 20 Silikat, Aluminat oder sonstige mineralische bzw. anorganische Träger handelt, da der eigentliche Katalysator erst nach der thermischen Behandlung aufgebracht, d.h. geträgert wird. Das Verfahren ist daher in dieser Weise auf alle Polymerisationskatalysatorsysteme anwendbar, die trägerfixierte Komponenten umfassen und bei der eine thermische Vorbehandlung des Trägers sich positiv auf die Trägerung und/oder die Eigenschaften des geträgerten Katalysators auswirkt.
- 25 So ist es beispielsweise bevorzugt, geträgerte Metallocen- oder Ziegler-Katalysatoren mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens auszuwählen und zu optimieren. Mit der thermischen Behandlung der Katalysatorträger können über das bloße Kalzinieren und die oxidative oder reduktive Umwandlung hinaus noch weitere Reaktionen erfolgen. So ist aus der Phillips-Katalyse bekannt, dass ein Zusatz anorganischer Fluorverbindungen während der thermischen
- 30 Behandlung eine Fluoridierung der Katalysatoroberfläche bewirkt. Weiterhin sind auch Umsetzungen mit organischen Halogenverbindungen möglich

- In dem zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Monomer unter Polymerisationsbedingungen zu dem gewünschten Polymerprodukt umgesetzt. Als Katalysatoren
- 35 dienen hierbei die in dem vorherigen Schritt gewonnenen Polymerisationskatalysatoren.

Erfindungsgemäß wird unter Edukt jeder chemische Stoff verstanden, der mit Hilfe des Polymerisationskatalysators zu einem oder mehreren Polymeren umgesetzt werden kann.

Bevorzugte Edukte sind die Monomere Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen und andere C₂ bis C₂₀-Olefine, ohne dass die Erfindung auf diese beschränkt wäre.

Insbesondere ist das Verfahren unabhängig davon anwendbar, ob es sich bei dem Edukt um ein Gas oder eine Flüssigkeit handelt. Die Edukte können aus einem einzelnen Monomer oder aus einem Monomergemisch bestehen und zusätzlich weitere Zusatzstoffe enthalten. Sie können homogen oder auch heterogen, einphasig oder auch mehrphasig aufgebaut sein. Bevorzugt ist der Einsatz von Gasen, Flüssigkeiten, Dispersionen oder Emulsionen als Monomere. Das Edukt muss lediglich so beschaffen sein, dass es dem Reaktor zuführbar ist und mit dem Katalysator in Kontakt treten kann. Gegebenenfalls muss das Edukt in einem fluiden Träger gelöst, suspendiert oder dispergiert werden, um es dem Reaktor zuführen und mit dem Katalysator in Kontakt bringen zu können. Die Zuführung des Edukts kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Darüber hinaus ist es gegebenenfalls vorgesehen, dem Edukt zusätzlich ein inertes Trägerfluid beizumischen, wenn es die Reaktionsbedingungen erfordern. So ist es möglich, auch nicht-fluide Edukte dem Reaktor zuzuführen.

Polymerprodukt ist jedes aus dem Polymerisationsschritt resultierende Polymer unabhängig von seinen chemischen oder physikalischen Eigenschaften. Polymerprodukt kann jedes natürliche oder künstliche Polymer oder Polymergemisch sein. Hierunter fallen insbesondere alle Polymere, die C-C-Einheiten enthalten, die aus Monomeren mit C=C-Doppelbindungen hervorgehen, unabhängig von der Art der Polymerisation. Bevorzugt ist die Anwendung des Verfahrens auf C₂ bis C₂₀-1-Alken- oder vinylaromatische oder alicyclische Homo- oder Copolymere, besonders bevorzugt auf ein Polyethylen-, Polypropylen-, Poly-1-buten- oder Polynorbornen-Homo- oder Copolymer inklusive aller möglichen Stereoisomere. Als eingesetzte Comonomere kommen hier wiederum C₂-C₂₀ 1-Alkene, insbesondere Ethylen, Propylen, 1-Buten oder 1-Hexen oder aber auch vinylaromatische Comonomere wie Styrol oder funktionalisierte Comonomere wie z.B. Vinylacetat, Acrylsäure oder deren Ester in Betracht. Auch die Copolymerisate von Olefinen mit Kohlenmonoxid, die Polyketone, fallen unter die Definition der polymeren Produkte. Aber das Verfahren ist auch auf andere Copolymere wie EPDM, EVA usw. anwendbar. Es kann sich hierbei sowohl um Random- als auch um Block-Copolymere handeln. Insbesondere eignet sich das Verfahren zur Anwendung auf HDPE, LDPE, LLDPE, i-PP, s-PP, PB, COC sowie deren Copolymere.

Im letzten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Menge, die Zusammensetzung und/oder ausgewählte Eigenschaften des Polymerproduktes bestimmt, um daraus Rückschlüsse auf die Reaktivität und Selektivität des Katalysators zu schließen und die Polymerisationskatalysatoren mit den gewünschten Eigenschaften auswählen zu können.

Gewünschte Eigenschaften des Polymerproduktes können insbesondere chemische, mechanische, optische oder elektrische Eigenschaften sein, ohne dass das Verfahren auf die genannten Eigenschaften des Polymerproduktes beschränkt wäre. Vielmehr kann jede dem Fachmann bekannte und ermittelbare Eigenschaft des Polymerproduktes für dessen Auswahl herangezogen werden. Zur Bestimmung der Eigenschaften des Produktes können ebenfalls alle dem Fachmann zur Verfügung stehenden Analysemethoden eingesetzt werden. Besonders günstig ist es, Methoden zu verwenden, die eine schnelle und automatisierbare Bestimmung der Eigenschaft ermöglichen, wie z.B. spektroskopische oder chromatographische Methoden. Beispielhaft seien hier nur die Gelpermeations-Chromatographie (GPC) sowie die IR- und Raman-Spektroskopie als besonders vorteilhafte Methoden der Polymeranalytik kleiner Mengen genannt.

Bevorzugt ist der Polymerisationsschritt ebenfalls in einer Anordnung von Reaktoren durchzuführen, so dass sowohl die Vorbehandlung als auch die Polymerisation jeweils parallel unter definierten und innerhalb der Anordnung variierenden Bedingungen durchgeführt wird. Hierzu werden die der thermischen Vorbehandlung unterzogenen Katalysatorvorstufen oder die Katalysatorträger, die nach der thermischen Behandlung mit dem Katalysator geträgert wurden, entweder den Reaktoren entnommen und einem weiteren Satz Reaktoren zugeführt, die für die Ausführung des Polymerisationsschrittes vorgesehen sind. Bevorzugt ist es allerdings, den Vorbehandlungsschritt und den Polymerisationsschritt in der selben Anordnung von Reaktoren durchzuführen, so dass ein Transfer von Reaktor zu Reaktor entfällt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform unterscheiden sich die Bedingungen der jeweiligen Reaktoren im Vorbehandlungsschritt und/oder Polymerisationsschritt der jeweiligen Reaktoren in mindestens einem physikalischen Parameter. Unter physikalischem Parameter wird in diesem Zusammenhang jede physikalische Größe verstanden, die einen Einfluss auf die Vorbehandlung bzw. den Polymerisationsschritt ausübt. Hierunter fallen insbesondere Temperatur, Druck, Edukt- bzw. Produktkonzentrationen und -verteilung, Zu- und Abfluss von Reaktanden und Produkten, Fest- oder Wirbelbettführung etc., ohne dass das erfindungsgemäße Verfahren auf die genannten Parameter beschränkt wäre. Für den Polymerisationsschritt wird bevorzugt ein Temperaturbereich von -80 bis 200 °C, besonders bevorzugt 20 bis 150 °C, und ein Druckbereich von 10^{-4} bis 10^2 MPa, besonders bevorzugt 10^{-2} bis 6 MPa, eingesetzt.

Auch eine Kombination verschiedener Vorbehandlungen, sei es parallel oder nacheinander, können im Rahmen des beschriebenen Verfahrens sinnvoll eingesetzt werden. Seine besondere Stärke kann das beschriebene Verfahren ausspielen, wenn sich die Reaktionsbedingungen in den jeweiligen Reaktoren während des Vorbehandlungsschrittes und des Polymerisationsschrittes insgesamt jeweils in genau einem Reaktionsparameter unterscheiden. Bei der Planung der optimalen Variation der Vorbehandlungs- und Polymerisationsbedingungen

kann auf die allgemein bekannten Prinzipien der Kombinatorik, insbesondere der kombinatorischen Chemie zurückgegriffen werden.

- Besonders bevorzugt ist es, wenn sich die Katalysatoren in den jeweiligen Reaktoren, unabhängig davon oder in Kombination mit der Variation der physikalischen Parameter, in mindestens einer chemischen Eigenschaft unterscheiden. Man erhält auf diese Weise besonders schnell und einfach einen Datensatz (Library), dem nicht nur der Einfluss der gewählten Reaktionsbedingungen und eingesetzten Katalysatoren sondern auch der Einfluss der Vorbehandlung, insbesondere der thermischen Aktivierung, des Katalysators selbst auf die Reaktivität, Selektivität und/oder gewünschte Eigenschaften des Produktes zu entnehmen ist, indem der Vorbehandlungsschritt mit in das Auswahlverfahren einbezogen wird. Das Verfahren ist besonders vorteilhaft anwendbar, wenn die Reaktionsbedingungen bei der Vorbehandlung selbst großen Einfluss auf die Reaktivität, Selektivität und/oder gewünschte Eigenschaften des Produktes hat. Es ist aber auch möglich, alle Reaktoren mit dem gleichen Katalysator zu beschicken und nur den Einfluss der Polymerisationsbedingungen oder der chemischen Zusammensetzung, insbesondere der Monomerzusammensetzung oder der Art und Menge eines Cokatalysators, auf den ausgewählten Katalysator zu untersuchen.

- In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung handelt es sich bei dem Polymerisationskatalysator um einen anorganischen, insbesondere mineralischen Katalysator. Die thermische Behandlung wird hierbei üblicherweise als Kalzination bezeichnet, und stellt eine häufig verwendete Vorbehandlung bei festen bzw. geträgerten Katalysatorsystemen darstellt. Es handelt es sich um eine thermische Aktivierung, bei der sich der Einfluss der Bedingungen besonders schlecht auf molekularer Ebene vorhersagen lässt und eine effektive empirische Optimierung der Vorbehandlungs- und Polymerisationsbedingungen unumgänglich ist. Während einer Kalzination können verschiedene Reaktionen und Abläufe stattfinden wie (a) die Zersetzung thermisch instabiler Verbindungen (Carbonate, Nitrate, Hydroxide, Organische Salze) zu Oxiden unter Austrieb von Gasen, (b) Bildung neuer Verbindungen durch Festphasenreaktionen, (c) Kristallisierung amorpher Strukturen, (d) reversible Umwandlung kristalliner Strukturen und insbesondere (e) die Veränderung der Porenstruktur und der mechanischen Belastbarkeit geträgerter Katalysatoren, ohne die Erfindung auf die genannten Prozesse zu beschränken. Für die Gewinnung optimaler Katalysatoren ist es nötig, die optimalen Kalzinationsbedingungen experimentell zu ermitteln, wozu das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet ist. Hierzu können die Kalzinationstemperatur, die Dauer der Kalzination und die Konzentrationen beteiligter Reaktionspartner in der Anordnung der Reaktoren variiert werden, ohne darauf beschränkt zu sein. Eine Variation der Temperatur findet hierbei zwischen 250 °C und 1200°C, bevorzugt zwischen 350 und 1000 °C, weiterhin bevorzugt zwischen 400 und 950 °C, besonders bevorzugt in einem Bereich von 500 bis 925 °C statt.

- Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren für die Auswahl von Phillips-Katalysatoren für die Polymerisation von Polyolefinen, bei der die Kalzinationstemperatur, die im Bereich von 400 bis 925 °C variiert werden kann, besonders großen Einfluss auf die Katalysatoraktivität aber auch auf weitere wichtige Eigenschaften des Produktes, wie z.B. die
- 5 Breite der Molmassenverteilung M_w/M_n oder die Schmelzmassefließrate des Polymers hat. Die Molmassenverteilung wiederum beeinflusst in großem Maße die rheologischen, mechanischen und andere makroskopische Eigenschaften des Polymerprodukts. Die Einflüsse der Kalzinationsbedingungen sind z.B. in M. P. McDaniel: Chromium Catalysts for Ethylene Polymerisation in Advances in Catalysis Vol. 33 beschrieben. Unter Einsatz des mit dem
- 10 Verfahren ermittelten Datensatzes kann eine gezielte Anpassung der Aktivierungs- und Polymerisationsbedingungen vorgenommen und das Polymerprodukt mit den Eigenschaften versehen werden, die für die gewünschte Produktanwendung optimal sind. Phillips Katalysatoren sind Katalysatoren, bei denen eine Chromverbindung allein oder in Kombination mit anderen Cokatalysatoren auf einen festen Träger, zumeist Silikat, aufgebracht und das Chrom durch
- 15 Kalzination in den sechswertigen Zustand überführt wird. Das Verfahren ist dabei bevorzugt sowohl bei der Homo- und Copolymerisation von 1-Olefinen, insbesondere der Ethylen- und Propylen-Homopolymerisation und der Copolymerisation von Ethylen oder Propylen mit anderen Monomeren, insbesondere Propylen bzw. Ethylen, 1-Buten und 1-Hexen, einsetzbar. Allgemein eignet sich das Verfahren besonders bei allen Formen der Polymerisation an geträgerten
- 20 Katalysatoren, soweit der Polymerisationsreaktion eine thermische Vorbehandlung des Katalysatorvorläufers bzw. Trägers, insbesondere thermische Aktivierung vorausgeht.

- Weiterhin ist es vorteilhaft, die Reaktoren während des Vorbehandlungsschrittes und/oder des Polymerisationsschrittes kontinuierlich zu betreiben, d.h. den Reaktoren während des
- 25 Vorbehandlungsschrittes und/oder des Polymerisationsschrittes einen kontinuierlichen Zulaufstrom zuzuführen und gegebenenfalls einen kontinuierlichen Ablaufstrom abzuführen. Dies kann bei fluiden, insbesondere flüssigen und gasförmigen Edukten in der Weise erfolgen, dass das Edukt oder die Edukte selbst einen ausreichenden Zulaufstrom durch den Reaktor erzeugen, um eine geeignete Reaktionsführung zu ermöglichen. Alternativ kann dem Edukt ein inertes
- 30 Trägerfluid beigemischt werden, um den Zulaufstrom zu erhöhen bzw. die Eduktkonzentration im jeweiligen Reaktor zu erniedrigen. Ein diskontinuierlicher Betrieb sowohl während des Vorbehandlungsschrittes als auch während des Polymerisationsschrittes ist allerdings ebenfalls möglich, indem der Reaktor zu Beginn oder während der Reaktion mit den Edukten und dem Katalysator beschickt wird ohne dass ein Ablaufstrom erzeugt wird. Nach erfolgter Aktivierung
- 35 und Reaktion wird der Reaktor entleert und die Produkte analysiert.

Beim Betrieb mit einem kontinuierlichen Zulaufstrom ist es erstrebenswert, bei der Vorbehandlung der Katalysatoren und dem Polymerisationsschritt den Zulaufstrom des jeweiligen Reaktors so zu wählen, dass sich ein Katalysatorwirbelbett ausbildet. Damit ist sichergestellt, dass sowohl eine

gleichmäßige Aktivierung des Katalysators als auch eine gleichmäßige Umsetzung des Edukts zu den Produkten auf dem Katalysator erfolgt. Weiterhin resultiert eine verbesserte Temperaturkontrolle. Die Methoden für die Bemessung des Zulaufstroms zur Ausbildung eines stabilen Katalysatorwirbelbettes sind dem Fachmann allgemein bekannt und kann z.B. nach der
5 in der WO 01/44801 angegebenen empirischen Methode erfolgen.

Besonders zeitsparend und effektiv gestaltet sich das Verfahren, wenn auch die Katalysatorvorstufe in dem jeweiligen Reaktor hergestellt wird. Hierbei kann bereits die kombinatorische Variation der Katalysatoren bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften
10 vorgenommen werden. Diese Variante eignet sich besonders bei einfachen Katalysatorsystemen, bei denen keine größeren Reinigungsschritte erforderlich sind.

Bei der Anwendung des Verfahrens auf die Herstellung von Polymeren ist es besonders bevorzugt, die Dichte, die Molmassenverteilung M_w/M_n , deren Momente z.B. M_w , M_n , M_z , die
15 Schmelze-Massefließrate nach DIN EN ISO 1133 (MFR) und/oder der Grenzviskosität in Lösung nach ISO 1628 als ausgewählte Eigenschaften des Produktes zu bestimmen und für die Auswahl heranzuziehen. Daneben können auch andere molekulare, mechanische, optische, elektrische, akustische Eigenschaften sowie die chemische und biologische Beständigkeit oder andere
20 Eigenschaften gemessen werden, die die Gebrauchstauglichkeit des Polymers für die vorgesehene Anwendung bestimmen. Die Methoden zur Bestimmung sind hierbei dem Polymeranalytiker allgemein bekannt und zumeist genormt.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine Anordnung von Reaktoren zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Hierbei weisen die jeweiligen Reaktoren ein
25 nach außen abdichtbares Gehäuse auf, das mit einem Unterteil, das wiederum einen Boden zur Aufnahme einer Schüttung eines Katalysators besitzt, und mit einem Oberteil ausgestattet ist, das bevorzugt mit dem Unterteil hochtemperaturbeständig über 250 °C dichtend verbunden werden kann. Die Temperaturbeständigkeit der Dichtung richtet sich nach der Position der Heizung des Reaktors und nach den Wärmeleiteigenschaften des verwendeten Reaktorwandmaterials. Bei
30 schlecht wärmeleitenden Materialien und einer Beheizung nur des unteren Reaktorteils kann die Dichtung auch durch weniger temperaturbeständige Materialien wie z.B. Kunststoffen erfolgen. Das Gehäuse weist dabei keine Einsätze wie beispielsweise Gasverteilerböden oder Fritten auf, die das Wirbelbett in seiner Ausdehnung beschränken. Weiterhin weisen die jeweiligen Reaktoren einen Zulauf zur Einführung eines Zulaufstroms in den Reaktor, mit einer in das Innere des
35 Reaktors gerichteten Einlassöffnung auf, wobei die Einlassöffnung so angeordnet ist, dass sie in die Schüttung des Katalysators hineinragt und der Zulaufstrom eine Verwirbelung der Schüttung unter Ausbildung eines Wirbelbettes erlaubt. Schließlich besitzt der Reaktor einen Ablauf zur Ableitung des Ablaufstroms. Bevorzugt ist es, dass der Eduktstrom den Zulaufstrom bildet, es können aber auch weitere inerte Fluide oder Fluidgemische beigemischt werden. Der Ablaufstrom

wird bevorzugt ebenfalls durch nicht umgesetztes Edukt und bei fluiden Produkten durch den Produktstrom gebildet.

- Mit Hilfe einer Anordnung solcher Reaktoren lässt sich das oben beschriebene Verfahren auf besonders kostengünstige und einfache Weise realisieren, da eine Vorbehandlung und Polymerisation bei einer großen Breite an Vorbehandlungs- und Polymerisationsbedingungen, auch bei Temperaturen über 250 °C sowie beim Einsatz für Reaktionen unter Bildung fester Produkte ermöglicht wird. Weiterhin ist dafür gesorgt, dass die Erzeugung des Katalysatorwirbelbettes direkt durch Einblasen des Zulaufstroms in die Katalysatorschüttung erfolgt und auf den Einsatz von Fritten oder anderen Einsätzen, die die Ausbreitung des Wirbelbettes im Reaktor beschränken, verzichtet wird. Fritten sind insofern problematisch, als sie eine begrenzte thermische Beständigkeit aufweisen leicht verstopfen, zu thermischen Spannungen im Reaktor führen und eine Temperierung des Reaktors erschweren.
- Bevorzugt ist es, wenn das Oberteil mit dem Unterteil der Reaktoren hochtemperaturbeständig dichtend verbindbar ist, um bei Temperaturen über 350 °C, besonders bevorzugt in einem Temperaturbereich von 400 bis 925 °C arbeiten zu können, bei denen übliche Kunststoff-O-Ringe ihren Dienst versagen, und trotzdem eine leichte Zuführung der Katalysatoren in die Reaktoren möglich ist. Die für die Kalzination von Phillips- Katalysatoren notwendigen Temperaturen sind auf diese Weise im Reaktor erzielbar. Geeignete Materialien für einen solchen Reaktor sind Quarzglas oder Edelstahl, aber auch andere hochtemperaturbeständige Materialien wie Keramik. Ggf. kann die Innenwandung der Reaktoren mit einem bezüglich der Reaktionen inerten Material ausgekleidet sein.
- Besonders einfach gestaltet sich der Aufbau der Reaktoren, wenn der Zulauf zumindest teilweise als Kapillare ausgebildet ist und die Kapillare mit dem Oberteil des Reaktors stoffschlüssig verbunden ist.
- Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführung der erfindungsgemäßen Anordnung von Reaktoren weist jeder Reaktor eine erste Temperiereinheit mit einem Heiz- und/oder Kühlelement auf, das an einer Außenfläche des Unterteils angeordnet ist. Zusätzlich enthält sie einen Temperaturmessfühler zur Messung der Temperatur in der Wirbelschicht. Die erste Temperiereinheit dient zur direkten Temperierung des Reaktors von Außen. Das Heiz- bzw. Kühlelement wird bevorzugt elektrisch betrieben. Der Einsatz eines Wärmeträgerfluids zur Temperierung hat dagegen den Vorteil, dass eine besonders gleichmäßige Temperaturverteilung möglich ist. Weiterhin ist es vorgesehen, Gruppen von Reaktoren in der Anordnung mit einer gemeinsamen Temperiereinheit zu versehen, so dass z.B. jeweils mehrere Reaktoren bei gleicher Temperatur betrieben werden. Besonders bevorzugt ist es, zwei bis acht, besonders bevorzugt vier Reaktoren zu einer Gruppe zusammenzufassen.

Alternativ oder ergänzend kann eine zweite Temperiereinheit zur Temperierung des Zulaufstroms vorgesehen sein, die den Zulaufstrom außerhalb der Reaktoren temperiert, wodurch eine bessere und schnellere Temperaturführung ermöglicht wird. Hierzu ist die zweite Temperiereinheit außerhalb des Reaktors thermisch mit dem Zulauf verbunden.

5

Die erfindungsgemäße Vorrichtung und das Verfahren wird im folgenden anhand der Figur erläutert, ohne dass die Erfindung auf dieses Ausführungsbeispiel beschränkt werden soll.

10

Die Figur zeigt eine schematische Abbildung eines Reaktors zur Untersuchung von Katalysatoren für die Synthese von Polyethylen nach dem Phillips-Verfahren. Bei dem Phillips-Verfahren geht der eigentlichen Reaktion eine Kalzination des mit Chrom versehenen Silikatträgers voran, um den Katalysator zu aktivieren, wobei das üblicherweise in dreiwertigem Zustand auf den Träger aufgebrachte Chrom in den sechswertigen Zustand überführt wird. Die oxidative Kalzination findet bei Temperaturen von 400 bis 925 °C statt und hat erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften des erzeugten Polyethylens. Wie dem Fachmann allgemein bekannt ist, lassen sich über eine Variation der Kalzinationsbedingungen gezielt insbesondere die Molmassenverteilung und die Schmelze-Massefließrate (MFR) beeinflussen. Der Reaktor eignet sich jedoch nicht nur für Phillips Katalysatoren, sondern allgemein insbesondere für die Untersuchung katalytischer Systeme, bei denen hohe Temperaturen und ggf. hohe Drücke eingesetzt werden.

20

Der Reaktor, der bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer Anordnung von mehreren gleich aufgebauten Reaktoren eingesetzt wird, weist ein Gehäuse (1) mit einem Oberteil (2) und einem mit dem Oberteil lösbar verbundenen Unterteil (3) auf. Oberteil (2) und Unterteil (3) sind mit Dichtungen (z.B. Metaldichtungen) gegeneinander gedichtet. Als

25

Reaktormaterial wird bevorzugt je nach Vorbehandlungs- bzw. Aktivierungs- und Polymerisationsbedingungen hochtemperaturbeständiger Stahl oder Quarzglas eingesetzt. Der zweiteilige Aufbau erlaubt das einfache Beladen des Reaktors und durch den Verzicht auf weitere Dichtungen wird der Einsatzbereich des Reaktors deutlich erweitert. Insbesondere ist die Untersuchung von Reaktionen bei Temperaturen über 400°C möglich. Durch den geschlossenen

30 Reaktor lassen sich die Bedingungen in jedem der Reaktoren getrennt einstellen. Insbesondere ist eine Variation der Edukte, der Eduktkonzentrationen, der Katalysatoren und des Drucks einzeln oder in Kombination gezielt und unabhängig für jeden einzelnen Reaktor möglich.

35

In das Oberteil (2) ist bevorzugt achsmittig ein als Kapillare (4) ausgebildeter Zulauf eingelassen, der der Zuführung des Zulaufstroms, der im einfachsten Fall durch den Eduktstrom gebildet wird, in den Reaktor dient und deren Öffnung (8) bis fast auf den Boden des Unterteils (3) reicht. Hierdurch ist sichergestellt, dass die Kapillare (4) bis in die Schüttung des Katalysators ragt und so der Zulaufstrom den Katalysator aufwirbeln kann. Dies führt im Betrieb mit einer geeigneten Menge an Zulauf zur Ausbildung eines Katalysatorwirbelbettes (9). Das innere Ende der Kapillare

40

(4) kann in rechtem Winkel zur Kapillarachse abgeschnitten sein, es ist zur Erzeugung besonderer Strömungen aber auch denkbar, einen von Null verschiedenen Winkel α , insbesondere in Kombination mit einer axial versetzten Kapillare vorzusehen. Der Winkel α kann hierbei zwischen 0 und 80° gewählt werden. Alternativ kann auch ein Prallblech an der Öffnung der Kapillare angebracht oder die Kapillare mit seitlichen Öffnungen versehen werden, durch die der Eduktstrom in die Katalysatorschüttung geblasen wird. Der Durchmesser der Kapillare liegt je nach Durchmesser des Reaktorgefäßes zwischen 0,5 und 10 mm, bevorzugt im Bereich von 1 bis 5 mm. Auf die Verwendung von Fritten im Reaktor unter- oder oberhalb der Öffnung (8) der Kapillare (4) wird verzichtet.

Ebenfalls in dem Oberteil (2) befindet sich ein Ablauf (5), über den das nicht umgesetzte Edukt bzw. ein Trägergas den Reaktor wieder verlassen kann. Bevorzugt ist in den Ablauf eine Rückhaltevorrichtung (z.B. ein temperaturbeständiges Vlies o.ä.) eingesetzt, die verhindert, dass Teile des aufgewirbelten Katalysators den Reaktor mit dem Ablaufstrom verlassen.

Das Unterteil (3) ist im wesentlichen zylindrisch ausgebildet, ist im oberen Teil etwas aufgeweitet und weist einen nach unten halbkugelförmig abgeschlossenen Boden (10) auf, der zur Aufnahme der Katalysatorschüttung dient. Durch die Aufweitung wird im oberen Teil die Strömungsgeschwindigkeit verringert und das Katalysatorwirbelbett (9) im unteren Bereich des Reaktors gehalten. Es sind aber auch andere Reaktorformen denkbar. Insbesondere ist ein kegelistumpfförmiger, sich nach unten verjüngender Boden einsetzbar.

Zur Messung bzw. Regelung der Temperatur im Inneren des Wirbelbettes (9) ist weiterhin ein hochtemperaturbeständiger Temperaturmessfühler (7) vorgesehen. Die zur Durchführung der Kalzination notwendigen Temperaturen können hierbei auf zwei Arten erzeugt werden: Einerseits ist um das Unterteil (3) des Reaktors herum eine Heizung/Kühlung (6) vorgesehen, mit deren Hilfe eine konstante Temperatur erzeugt werden kann. Diese wird bevorzugt elektrisch betrieben. Eine elektrische Kühlung ist durch den Einsatz von Peltier-Elementen möglich. Andererseits kann eine Heizung bzw. Kühlung auch durch mit einem Fluid betriebenen Temperierschlangen, doppelwandigen Reaktoren oder dergleichen betrieben werden. Durch die Anordnung des Zulaufs (4) im inneren des Reaktors ist das Wirbelbett (9) in direktem Kontakt mit der Reaktorwandung, so dass ein direkter und damit schneller Wärmeübergang von der Reaktorwandung auf das Wirbelbett erfolgt.

Andererseits kann die Kalzinations- bzw. Reaktionstemperatur auch über einen entsprechend vorgewärmten Zulaufstrom eingebracht werden. Dies lässt sich bevorzugt dadurch erreichen, dass zwei verschieden temperierte Gasströme in verschiedenen Verhältnissen gemischt werden, so dass für jeden Reaktor in der Anordnung ein unterschiedlich temperierter Zulaufstrom entsteht. Hierdurch lässt sich zum einen eine einfache Variation der Temperatur zwischen Reaktoren, zum

anderen eine schnelle Temperaturänderung in den Reaktoren realisieren. Auch eine Kombination aus beiden Heizungsvarianten, insbesondere eine Kalzination mit Hilfe der Heizung (6) und anschließende Polymerisation mit vorgeheiztem Zulaufstrom, ist denkbar.

- 5 Die Temperaturen der Reaktoren sind allgemein im Bereich von -50°C bis 1200°C , für Vorbehandlung von Phillips-Katalysatoren besonders bevorzugt im Bereich von 400°C bis 925°C variierbar. Die Reaktoren sind je nach Ausführung in einem Druckbereich von 10^{-4} bis 10^2 MPa, bevorzugt 10^{-2} bis 1 MPa, besonders bevorzugt bei Atmosphärendruck betreibbar. Die Temperatur und der Druck aber auch andere Vorbehandlungs- und Polymerisationsparameter
- 10 können sowohl während der Durchführung der thermischen Behandlung als auch während des Polymerisationsschrittes mit der Zeit sowohl konstant gehalten werden als auch variiert werden.

- Je nach Einsatz wird die Anzahl der in der Anordnung (Array) verwendeten Reaktoren angepasst. Für ein schnelles Screening zur Vorauswahl geeigneter Katalysatoren wird eine größere Anzahl
- 15 von relativ kleinen parallelen Reaktoren eingesetzt, um möglichst schnell die Anzahl an geeigneten Katalysatoren einzugrenzen. Eine Variation der Kalzinations- und Reaktionsbedingungen wird hierbei nur in geringem Ausmaß vorgenommen. Hierbei werden bevorzugt 16, 24, 32, 48, 96 Reaktoren oder mehr verwendet, die ein Volumen von 1 bis 100 cm^3 , bevorzugt 5 bis 50 cm^3 , besonders bevorzugt 10 bis 30 cm^3 aufweisen. Nach einer solchen
- 20 Vorauswahl kann eine exaktere Auswahl der Katalysatoren erfolgen, wobei bei einer verringerten Anzahl und vergrößertem Volumen der Reaktoren eine breitere Variation der Vorbehandlungs- und Polymerisationsbedingungen bei verminderter Anzahl an Katalysatoren erfolgt. Schließlich ist es mit der beschriebenen Anordnung von Reaktoren auch möglich, nur einen Katalysator einzusetzen und ausschließlich eine Optimierung der Vorbehandlungs- und
- 25 Polymerisationsbedingungen mit gesteigerter Analysegenauigkeit vorzunehmen. Hierbei ist die Verwendung von 4, 8 oder 16 parallel angeordneten Reaktoren bevorzugt, die üblicherweise auch in einer Ausführung mit größerem Volumen als beim schnellen Screening, bevorzugt 30 bis 200 cm^3 besonders bevorzugt 60 bis 90 cm^3 , vorliegen.

- 30 Im folgenden sei die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit Bezug auf die Figur anhand einer besonders bevorzugten Ausführungsform für die Auswahl von Phillips-Katalysatoren erläutert:

- Zunächst wird jedes Unterteil (3) eines Reaktors mit der jeweils zu testenden
- 35 Chromkatalysatorvorstufe, der ggf. mit weiteren Cokatalysatoren versehen ist, in einer Menge von wenigen Milligramm bis zu einem Gramm gefüllt.

Alternativ kann auch bereits die Chromkatalysatorvorstufe, d.h. der unaktivierte Katalysator in dem Reaktor hergestellt werden. Hierzu wird der in dem Reaktor befindliche Silikatträger unter

Verwirbelung mit der vorgesehenen Chromkatalysatorlösung und Zuschlagstoffen wie beispielsweise Ammoniumhexafluorosilikat versetzt und anschließend im Wirbelbett getrocknet. Ggf. kann zur Trocknung bei geschlossenem Reaktor auch Vakuum angelegt werden. Sogar eine thermische Vorbehandlung des eingesetzten Silikatträgers ist mit dem vorliegenden Reaktor möglich.

5

Zur Untersuchung des Einflusses der chemischen Zusammensetzung des Katalysators auf die Polymerisationsreaktion wird in jeden Reaktor ein Katalysator gegeben, der sich in mindestens einer chemischen Eigenschaft von den anderen Katalysatoren unterscheidet. Diese chemische Eigenschaft kann hierbei in jeder molekularen Eigenschaft wie Konstitution, Konfiguration oder Konformation bestehen. Auch enantiomere Formen von Katalysatoren fallen hierunter. Bei Philipps Katalysatoren kommen hierbei insbesondere die Partikelform und -größe des gewählten Silikat-Trägers, dessen Oberfläche, das mittlere Porenvolumen, die Porenradienverteilung in Betracht. Aber auch die Art und Vorbehandlung des eingesetzten Trägers, die Menge des aufgetragenen Chrms, der eventuelle Einsatz von weiteren Elementen wie Titan oder Aluminium, die in Form ihrer Verbindungen, z.B. als Salze, vorliegen, ist variierbar ohne darauf beschränkt zu sein.

10

15

Nach Verschluss des Reaktors mit dem Oberteil (2) wird über die Kapillare (4) Sauerstoff in Form von Luft als Zulaufstrom in den Reaktor geblasen und der Reaktor auf die entsprechende Kalzinationstemperatur von 400 bis 925 °C gebracht, um den Chromkatalysator zu aktivieren. Die Kalzinationsbedingungen können dabei für alle Reaktoren in der Anordnung gleich eingestellt werden, zur Untersuchung des Einflusses der Kalzination auf die Reaktionsgeschwindigkeit, Produktverteilung und die Produkteigenschaften wie Schmelze-Massefließrate (MFR), mittlere Molmasse M_w , Molmassenverteilung M_w/M_n etc. können aber auch die Kalzinationsbedingungen von Reaktor zu Reaktor variiert werden. Auch eine Temperierung in Gruppen von Reaktoren ist vorgesehen.

20

25

Der Luftstrom wird durch die Kapillare (4) bis in die Schüttung des Katalysators hinein geleitet. Er wird hierbei so hoch eingestellt, dass einerseits eine Verwirbelung des Katalysators erfolgt, andererseits aber möglichst wenig Katalysator von dem Luftstrom in den Ablauf mitgerissen wird. Je nach Partikelgröße und Menge des eingesetzten Katalysators kann sogar auf eine Verwirbelung des Katalysators verzichtet werden, ohne dass die Güte der Kalzination im Inneren der Schüttung leidet. Dies ist insbesondere bei grobkörnigem Katalysatormaterial oder kleinen Mengen der Fall, während bei feinkörnigem auf eine Verwirbelung nicht verzichtet werden sollte, um nicht Gefahr zu laufen, dass eine gleichmäßige Oxidation des Katalysators nicht mehr gewährleistet ist. Gegebenenfalls kann zur Erzielung eines ausreichenden Zulaufstroms dem Luftstrom weiterer Stickstoff oder Argon als Inertgas beigemischt werden. Auch andere Sauerstoffquellen als Luft sind zur Einstellung oxidativer Bedingungen verwendbar.

30

35

40

Nach erfolgter Kalzination wird der Luftstrom abgestellt und der Reaktor nach Spülung mit Inertgas auf die Reaktionstemperatur für die Polymerisation gebracht. Falls gewünscht, kann zuvor noch eine weitere Vorbehandlung des Katalysators mit CO bei Temperaturen zwischen 100 und 600°C bevorzugt 200 bis 400 °C oder anderen Reduktionsmitteln erfolgen, wie sie auch im

5 Produktionsmaßstab üblich ist.

Alternativ kann der aktivierte Katalysator auch für anderweitige Untersuchungen aus dem Reaktor ausgetragen werden. Hierzu ist es besonders bevorzugt, den Katalysator über die Kapillare (4) automatisiert den Reaktoren zu entnehmen. Hierzu wird an der reaktorabgewandten Öffnung der

10 Kapillare (4) ein Vakuum angelegt und die Katalysatorschüttung durch die Kapillare (4) in ein Auffanggefäß gesaugt, wobei über den Ablauf (5) ein Inertgasstrom, bevorzugt Argon, nachströmt. Von hier aus kann der aktivierte Katalysator von Hand oder automatisiert einer eingehenden Analyse auf seine physikalischen und chemischen Eigenschaften, insbesondere auf seine Porengröße und Porenverteilung, hin untersucht werden. Schließlich kann der Katalysator

15 auch in dem separaten Gefäß zur Polymerisation gebracht werden.

Nach erfolgter Kalzination im Reaktor wird das Ethylen durch die Einlassöffnung (8) in den Reaktor geleitet, wobei es in Kontakt mit dem Katalysator tritt und, die Wirksamkeit des zu testenden Katalysators vorausgesetzt, die Polymerisation zu Polyethylen in Gang kommt. Auch

20 bei der Polymerisationsreaktion können die Bedingungen für alle Reaktoren in der Anordnung gleich eingestellt werden, zur Untersuchung des Einflusses der Reaktionsbedingungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Produkteigenschaften wie MFR, mittlere Molmasse, Molmassenverteilung etc. werden die Reaktionsbedingungen von Reaktor zu Reaktor variiert. Ein besonderer Vorteil des beschriebenen Verfahrens ist allerdings die Möglichkeit, mit einem Ansatz

25 den Einfluss sowohl der Kalzinationsbedingungen als auch der Reaktionsbedingungen zu ermitteln, wodurch eine besonders schnelle und effektive Auswahl geeigneter Katalysatoren gewährleistet ist.

Beim Ablauf der Polymerisationsreaktion ist es ebenfalls bevorzugt, einen Ethylenstrom zu wählen, der geeignet ist ein stabiles Katalysatorwirbelbett (9) im Reaktor zu erzeugen, wobei das überschüssige Ethylen in den Kreislauf zurückgeführt werden kann. Daneben ist es aber auch möglich, einen zusätzlichen Inertgasstrom aus, z.B. aus Argon, zu verwenden, insbesondere zur Gewährleistung der Ausbildung eines Katalysatorwirbelbettes bei geringen Ethylenflüssen.

30 Allerdings ist auch hier eine Reaktionsführung im Festbett nicht ausgeschlossen, wenn dies die Katalysatorbeschaffenheit und Reaktionsbedingungen zulassen. Eine Kombination aus einer Festbettführung bei der thermischen Behandlung und Wirbelbettführung bei der

35 Polymerisationsreaktion und umgekehrt ist ebenfalls realisierbar.

- Nach einer vorgegebenen Zeit wird der Eduktstrom abgestellt und es werden die Menge, die mittlere Molmasse M_w , die Molmassenverteilung M_w/M_n , die Schmelze-Massefließraten nach ISO 1133, sowie ggf. weitere Eigenschaften des Polyethylens, insbesondere mechanische und rheologische Eigenschaften unter Einsatz der dem Fachmann zur Verfügung stehenden
- 5 Methoden ermittelt. Hierzu werden den einzelnen Reaktoren Proben zur Untersuchung entnommen und getrennt analysiert. Die Entnahme kann von Hand oder automatisch erfolgen. Die Analyse kann hierbei mit mechanischen, spektroskopischen oder sonstigen, dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen.
- 10 Während der Durchführung des Verfahrens werden die Bedingungen der thermischen Vorbehandlung und anschließenden Polymerisation reaktorspezifisch verfolgt und nach der Durchführung zusammen mit der jeweiligen Katalysatorzusammensetzung und Vorbehandlung in einer Datenbank mit den entsprechenden Produkteigenschaften verknüpft, so dass sich ein mehrdimensionales Feld (sog. Library) ergibt, dem man die jeweiligen Abhängigkeiten entnehmen
- 15 kann. Dabei ist es bevorzugt, die Daten in Form von Schaubildern zu visualisieren, um die Effekte dem Experimentator zugänglich zu machen.

- Neben der Behandlung von Katalysatorvorstufen mineralischer Katalysatorsysteme ist das erfindungsgemäße Verfahren auch zur thermischen Behandlung eines anorganischen,
- 20 insbesondere mineralischen Trägers für andere Katalysatorsysteme wie Metallocen- oder Ziegler-Katalysatoren geeignet. Hierzu kann der Träger analog der für Phillips Katalysatoren oben beschriebenen Vorgehensweise bei Temperaturen zwischen 250 und 1200 °C thermisch vorbehandelt werden, wobei die Sauerstoffzugabe zumeist durch einen Inertgasstrom ersetzt wird. Die Temperatur und Dauer der Vorbehandlung hängt von den gewünschten Eigenschaften
- 25 wie Wassergehalt, OH-Gruppen-Anteil der Oberfläche, Oberflächenstruktur usw. ab und können mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens empirisch ermittelt werden. Auch können in diesem Behandlungsschritt die chemische Zusammensetzung der Trägeroberfläche und damit ihre chemischen Eigenschaften durch geeignete Zuschlagstoffe, wie z.B. anorganische Fluorverbindungen oder organische Halogenverbindungen weiter variiert werden. Nach
- 30 Abkühlung des Reaktors wird der Katalysatorträger mit einer Lösung der Aktivkomponente des Katalysators, z.B. einem Metallocenkomplex, versetzt und der so geträgerte Katalysator falls gewünscht durch Hindurchleiten eines Inertgastroms durch den Reaktor im Wirbelbett getrocknet. Im Folgenden können noch weitere Lösungen aufgebracht werden, die beispielsweise eine Aktivierung des Katalysators, eine bessere Fixierung auf dem Träger oder dergleichen zur Folge
- 35 haben. Bei Herstellung von Metallocenkatalysatoren kann auch zunächst der Aktivator, beispielsweise Methylaluminoxan (MAO) auf den Träger aufgebracht werden und erst anschließend der Zusatz der Metallocenlösung erfolgen. Schließlich werden die so hergestellten geträgerten Polymerisationskatalysatoren entweder den Reaktoren entnommen oder bevorzugt

direkt in den jeweiligen Reaktoren durchgeführt zu den gewünschten Polymerprodukten polymerisiert.

5

Das Verfahren wurde anhand einer Ausführungsform beschrieben, bei der alle Schritte der Auswahl (Katalysatorherstellung, thermische Behandlung und Polymerisation) in einem Reaktor ausgeführt werden. Darüber hinaus ist es jedoch möglich, den beschriebenen Reaktor nur als Kalzinator zu verwenden und die Polymerisationsreaktion mit einer anderen, bereits vorhandenen oder geeigneteren Reaktoranordnung zu untersuchen. Auf diese Weise kann der beschriebene Reaktor in herkömmliche High-Throughput-Systeme eingebunden werden.

10

15

Das beschriebene Verfahren kann insgesamt in jedem Schritt manuell durchgeführt werden. Eine weitgehende Automatisierung in möglichst allen Schritten ist jedoch von Vorteil, da die Schnelligkeit und Reproduzierbarkeit des Verfahrens erhöht wird.

20

Neben den beschriebenen Ausführungsformen sind noch weitere Abwandlungen der vorliegenden Erfindung denkbar. Insbesondere sind auch neue Analysenmethoden auf das erfindungsgemäße Verfahren anwendbar.

25

30

35

40

Patentansprüche

1. Verfahren zur Auswahl von Polymerisationskatalysatoren aus einer Vielzahl von Polymerisationskatalysatoren bezüglich ihrer katalytischen Eigenschaften umfassend
 - einen Vorbehandlungsschritt, bei dem in einer Anordnung von Reaktoren eine Vielzahl von Katalysatorvorstufen oder Katalysatorträgern parallel zu Polymerisationskatalysatoren umgesetzt wird, wobei die Umsetzung mindestens einen Schritt einer thermischen Behandlung bei Temperaturen zwischen 250 und 1200 °C aufweist,
 - einen Polymerisationsschritt, bei dem mindestens ein Edukt mit Hilfe der jeweiligen Polymerisationskatalysatoren bei vorgegebenen Polymerisationsbedingungen zu mindestens einem Polymerprodukt umgesetzt wird,
 - eine Analyse des mindestens einen Polymerproduktes bezüglich seiner Zusammensetzung und/oder ausgewählter Eigenschaften.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Polymerisationsschritt für die Vielfalt von Katalysatorvorstufen oder Katalysatorträgern parallel in einer Anordnung von Reaktoren vorgenommen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Vorbehandlungsschritt und der Polymerisationsschritt in der selben Anordnung von Reaktoren vorgenommen werden.
4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei sich die Bedingungen der jeweiligen Reaktoren im Vorbehandlungsschritt und/oder Polymerisationsschritt in mindestens einem physikalischen Parameter unterscheiden.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei sich die Katalysatoren in den jeweiligen Reaktoren in mindestens einer chemischen Eigenschaft unterscheiden.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei es sich bei dem Polymerisationskatalysator um einen anorganischen insbesondere mineralischen Katalysator handelt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei es sich bei dem Katalysator um einen Phillips-Katalysator handelt.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei den jeweiligen Reaktoren während des Vorbehandlungsschrittes und/oder des Polymerisationsschrittes ein das mindestens eine Monomer enthaltender Zulaufstrom kontinuierlich zugeführt wird.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei während des Vorbehandlungsschrittes und/oder des Polymerisationsschrittes ein Zulaufstrom durch den jeweiligen Reaktor so gewählt wird, dass ein Katalysatorwirbelbett erzeugt wird.
- 10 10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das mindestens eine Polymerprodukt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyethylen, Polypropylen, Poly-1-buten sowie deren Copolymere und/oder Stereoisomere.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die ausgewählten Eigenschaften des Polymerproduktes unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus der Dichte, der Molmassenverteilung M_w/M_n und ihrer Momente, der Grenzviskosität in Lösung nach ISO 1628, der Schmelze-Massefließrate nach DIN EN ISO 1133 und dem Comonomeranteil.
- 20 12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die thermische Behandlung bei Temperaturen zwischen 350 und 1000 °C, insbesondere zwischen 400 und 925°C erfolgt.
- 25 13. Anordnung von parallelen Reaktoren zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei jeder Reaktor aufweist
- 30 a) ein nach außen abdichtbares Gehäuse (1), mit einem Unterteil (3), das mit einem Boden (10) zur Aufnahme einer Schüttung eines Katalysators versehen ist, und einem Oberteil (2), das mit dem Unterteil (3) dichtend verbindbar ist,
- 35 b) einen Zulauf (4) zur Zuführung eines Zulaufstroms in den Reaktor, mit einer in das Innere des Reaktors gerichteten Einlassöffnung (8), die so angeordnet ist, dass sie in die Schüttung des Katalysators hineinragt und der Zulaufstrom eine Verwirbelung der Schüttung unter Ausbildung eines Katalysatorwirbelbettes (9) erlaubt, wobei innerhalb des Gehäuses (1) keine Einsätze vorhanden sind, die den Bereich des Wirbelbettes beschränken.
- c) einem Ablauf (5) zur Ableitung eines Ablaufstromes aus dem Reaktor,

14. Anordnung von Reaktoren nach Anspruch 13, wobei der Zulauf als Kapillare (4) ausgebildet ist.
15. Anordnung von Reaktoren nach Anspruch 14, wobei die Kapillare (4) mit dem Oberteil (2) stoffschlüssig verbunden ist.
16. Anordnung von Reaktoren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, wobei jeder Reaktor eine erste Temperiereinheit zur Temperierung des jeweiligen Reaktors mit einem Heiz- und/oder Kühlelement (6), das an einer Außenfläche des Unterteils (5) angeordnet ist, und einem Temperaturmessfühler (7) zur Messung der Temperatur im Wirbelbett (9) aufweist.
17. Anordnung von Reaktoren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, mit einer zweiten Temperiereinheit zur Temperierung des Zulaufstroms, die außerhalb der Reaktoren mit dem Zulauf (4) thermisch verbunden ist.
18. Anordnung von Reaktoren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, wobei die Reaktoren im aus Quarzglas oder Edelstahl gefertigt sind.

Zusammenfassung

In einem Verfahren zur Auswahl von Polymerisationskatalysatoren, insbesondere Phillips Katalysatoren für die Polymerisation von Polyolefinen, aus einer Vielzahl von Katalysatoren bezüglich ihrer katalytischen Eigenschaften wird in einen Vorbehandlungsschritt, bei dem in einer Anordnung von Reaktoren eine Vielzahl von Katalysatorvorstufen oder Katalysatorträgern parallel zu Polymerisationskatalysatoren umgesetzt, wobei die Umsetzung mindestens einen Schritt einer thermischen Behandlung bei Temperaturen zwischen 250 und 1200 °C aufweist. Desweiteren wird in einem Polymerisationsschritt, bei dem mindestens ein Edukt mit Hilfe der jeweiligen Polymerisationskatalysatoren bei vorgegebenen Polymerisationsbedingungen zu mindestens einem Polymerprodukt umgesetzt und schließlich eine Analyse des mindestens einen Polymerproduktes bezüglich seiner Zusammensetzung und/oder ausgewählter Eigenschaften durchgeführt. Auf diese Weise wird es ermöglicht, eine thermische Vorbehandlung von Polymerisationskatalysatoren unter definierten, untereinander variierbaren Bedingungen in schneller Weise durchzuführen.

(Fig.)

Fig.

